

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08022846 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 01 . 96**

(51) Int. Cl

H01M 10/54
B09B 5/00

(21) Application number: **06153403**

(22) Date of filing: **05 . 07 . 94**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(72) Inventor: **IDOTA YOSHIO**

(54) **TREATING METHOD FOR NONAQUEOUS
SECONDARY BATTERY WASTE**

(57) Abstract:

PURPOSE: To safely reclaim chemical materials by treating waste through a heating oxidation process.

CONSTITUTION: Treatment of the waste of a nonaqueous secondary battery comprising a positive active material, a negative active material, and a nonaqueous electrolyte can be achieved by the processes of melting at least aluminum and oxidizing the waste through heating. The process for melting aluminum includes a process for immersing the waste in an alkaline aqueous solution or an acid aqueous solution and a high-temperature melting process. The positive mix

of the waste battery, which is peeled from an aluminum-foil current collector and pulverized via the aluminum melting process, is separated, washed with water and dried. The dried positive mix is heated to 600-1500°C and burned, and transition metal oxides in particular are preferably reclaimed by removal of the carbon of a conductive agent and the organic materials of a binding agent as gases through decomposition and combustion; when the positive mix includes lithium salts, it is heated to even higher temperatures and the salts can be reclaimed as transition metal oxides. Thus the positive active material or negative materials are regenerated with the safely reclaimed chemical materials, reducing environmental pollution.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-22846

(43)公開日 平成8年(1996)1月23日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/54				
B 0 9 B 5/00	Z A B		B 0 9 B 5/ 00	Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-153403

(22)出願日 平成6年(1994)7月5日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 井戸田 義雄

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池廃材料の処理方法

(57)【要約】

【目的】非水二次電池の廃材料から化合物を回収し、正極活物質あるいは負極材料を再生し、環境汚染を軽減する処理法を提供する。

【構成】正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池の電池廃材料の処理方法に関し、廃材料を加熱により酸化する工程を含む処理方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池廃材料の処理方法に関し、少なくとも廃材料を加熱により酸化する工程を含むことを特徴とする非水二次電池廃材料の処理方法

【請求項2】 正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池廃材料の処理方法に関し、少なくともアルミニウムを溶解する工程と廃材料を加熱により酸化する工程を含むことを特徴とする非水二次電池廃材料の処理方法

【請求項3】 該アルミニウムを溶解する工程がアルカリ性水溶液に浸漬する工程を含むことを特徴とする請求項2に記載の非水二次電池廃材料の処理方法

【請求項4】 該加熱により酸化する工程が酸素を含む気体の存在下で300～2000℃に加熱する工程を含むことを特徴とする請求項1～3に記載の非水二次電池廃材料の処理方法

【請求項5】 該正極活物質はリチウムを含有し、かつリチウムを可逆的に挿入、放出できる遷移金属酸化物を主体とする化合物であり、かつ、充電折り返し電圧が3.7～5.0Vであることを特徴とする請求項1～4に記載の非水二次電池廃材料の処理方法

【請求項6】 請求項1～5に記載の方法で回収された化合物から正極活物質および／または負極活物質として再生させ、それらの少なくとも1種をそれぞれの活物質に含ませることを特徴とする非水二次電池

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水二次電池からなる廃材料を処理し、該電池の使用済み化学材料を分解、回収して、再利用し、環境汚染を低減する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、二次電池の需要は急増し、その廃材料が環境を汚染することが懸念され、その廃電池や廃材料を回収し、再利用することが義務づけられるようになってきた。特に、ニッケル-カドミウム二次電池によるカドミウム汚染防止が注目されている。また、非水二次電池の分野では、炭素質化合物を負極材料とし、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を正極活物質とした非水二次電池が発売され、高密度二次電池として広く利用されるようになってきた。この電池は、ニッケル-カドミウム二次電池より環境汚染することは少ないが、このコバルト酸リチウムの原料であるコバルト化合物は高電位、良好なサイクル性、高容量といった多くの利点を持っている反面、地球埋蔵量が少なく価格変動が大きいと言った産業上の欠点を持っている。このため、コバルト酸リチウムの代替化合物の開発が進められており、その例として、ニッケル酸リチウム、 LiMn_2O_4 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 等のマンガン酸化物が検討さ

れている。ニッケル酸リチウムは、高容量、サイクル性において優位であるが、低電位、合成変動が大きい欠点がある。また、ニッケル化合物は人体にとってかなり有害であるという指摘もある。マンガン化合物は高電位、安価の点で優位であるが、低容量といった欠点がある。このようなリチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いる場合、やはり、廃電池または電池の廃材料を分解して、化学材料を分離、回収し、再利用することが、環境破壊を防ぎ、価格の低下をもたらす上で、重要である。しかし、上記非水二次電池は開発されて間がないことから廃電池や廃材料の回収方法については全く提案されていない。この非水二次電池の分解、回収については、エネルギー密度が高く、危険な反応を残していることが多いので、従来の方法をそのまま転用することはできない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、非水二次電池の廃電池や廃材料を分解、分離して化学材料を回収し、再利用することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題は、正極活物質、負極活物質、非水電解質からなる非水二次電池の廃材料の処理方法に関し、少なくともアルミニウムを溶解する工程と廃材料を加熱により酸化する工程からなる処理により達成することができた。

【0005】本発明は、非水二次電池の使用済み廃電池、製造工程での不良品である廃材料やその電極シート廃材料の処理に関するものである。本発明では、炭素質材料のようにそれ自身が負極活物質にならない化合物を負極材料と呼ぶことにする。しかし、カーボンとリチウムイオンの活量によって電位が決定されるので、負極材料は負極活物質と同意に取り扱うことができる。廃電池の剥離、分解、分離、回収、再生工程の例を示す。被覆物、リード線、保護回路の剥離には、一般の剥離機を用いる。分解工程には、圧縮・破碎工程、開封工程、溶解工程から選ばれる。但し、電池のエネルギーがまだ残っており、単に圧縮・破碎すると危険なため、開封あるいは溶解工程が好ましい。それらのなかでも、開封工程が最も好ましく、通常行われる電池首の切断や、穴開けなどの他、封口弁を溶解する工程が好ましい。

【0006】鋭意検討した結果、アルミニウム製封口弁を溶解する工程により安全に電池の分解ができることを見いだした。アルミニウム溶解工程としては、アルカリ性水溶液あるいは、酸性水溶液に浸漬させる工程、高温溶解工程を含む。特にアルカリ水溶液に浸漬させる方法が好ましい。これは、正極活物質の溶解を防ぎ、その後の分離が容易にできる点で好ましい。アルカリ性水溶液浸漬工程では、アルカリ濃度は、0.1モル/リットル～飽和濃度が好ましい。特に0.5～10モル/リットルが好ましい。酸濃度は、0.1モル/リットル～飽和

濃度が好ましい。特に 0.5~10 モル/リットルが好ましい。アルカリ剤は、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アンモニア、アミン化合物が好ましい。これらを混合してもよい。このとき、電解液中の弗化物は水溶性のままにしておくことが好ましい。アルミニウム溶解工程のアルカリ浸漬工程では、例えば、NaOH または、KOH 水溶液を用いることが好ましい。酸としては、一般の鉱酸やカルボン酸化合物が好ましい。なかでも、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸が好ましい。これらを混合しても良い。また、浸漬反応温度は、室温~沸騰する温度にて実施することが好ましく、特に、40~100℃が好ましい。アルカリ水溶液または酸水溶液での反応中は、水素が発生するので、換気をすることが好ましい。

【0007】高温溶解工程は、500~1200℃で溶解することが好ましい。反応雰囲気は、酸素があってもなくても良いが、酸素濃度が低いほど好ましい。アルミニウム封口弁が溶解したら、電池首の切断して次の工程に移る。分離工程には、溶解・不溶解という湿式法、除去・残渣という乾式法がある。アルミニウム溶解工程を経た廃電池の正極合剤は、すでにアルミニウム集電体から剥がれて粉体として回収できる。粉体となった正極合剤を分離・水洗・乾燥する。乾燥された正極合剤を 300~2000℃に加熱することが好ましく、特に、600~1500℃に加熱・燃焼して導電剤のカーボンや結着剤の有機物を分解・燃焼してガスとして除去し、遷移金属酸化物を回収する方法が好ましい。リチウム塩を含む場合には、さらに高温で加熱することにより遷移金属酸化物として回収することができる。

【0008】溶解されたアルミニウムイオン、弗化物イオン（電解液の支持塩）あるいは錫イオンなどのアルカリ可溶性イオンを含む水溶液は、弗化物イオンが難溶性になるカチオンを含む水溶液と反応させて弗化物を回収する。例えば、LiOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Ba(OH)₂などを用いることが好ましい。これらを混合しても良い。その後、残液は酸性水溶液と反応させて、水酸化アルミニウムとして回収し、さらに加熱して酸化アルミニウムとして回収する。錫イオンなどのアルカリ可溶性イオンを含む場合は、酸素をわずかしき含まないガス中で加熱して、錫金属を回収し、酸化アルミニウムと分離、回収することも好ましい。酸素をわずかしき含まないガスとは、炭酸ガス雰囲気（好ましい）。あるいは、酸素を含むガス中で燃焼して酸化錫などの酸化物を回収することも好ましい。加熱温度、いずれの場合も、300~1000℃が好ましい。特に、350~800℃が好ましい。

【0009】回収された正極合剤は、酸素を含むガス中で、加熱・燃焼させて、炭素をはじめとする有機物などを炭酸ガスとして排出するか、燃焼に使用する炭酸ガスとして再利用することが好ましい。正極活物質は、遷移

金属酸化物あるいはリチウム含有遷移金属酸化物として回収し、再度、活物質の原料として利用する。加熱・燃焼する温度は、600~2000℃が好ましく、とくに、600~1200℃が好ましい。

【0010】回収された負極シートは、炭素質化合物が活物質の場合は、酸素を含むガス中で加熱・燃焼して銅シートを回収する。また、アルカリ可溶性酸化物が活物質の場合は、アルミニウム溶解工程でアルカリ水溶液に溶解される。アルミニウムとアルカリ可溶性酸化物を含んだ水溶液は、一旦、中和した後、沈殿物を酸素を含むガス中で酸化する。その酸化物の混合物を酸性溶液を加えた後、アルミ酸化物を加熱・乾燥して分離する。溶解した錫イオンなどのアルカリ可溶性イオンをアルカリ水溶液にて水酸化物に変えてから、酸素を含むガス中で酸化することにより、酸化錫などの酸化物を回収する。加熱温度はいずれの場合も 300~1200℃が好ましい。特に、350~1000℃が好ましい。上記酸性溶液の酸としては、一般の鉱酸やカルボン酸化合物が好ましい。なかでも、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸が好ましい。これらを混合しても良い。また、浸漬反応温度は、室温~沸騰する温度にて実施することが好ましい。特に、40~100℃が好ましい。缶、キャップなどの鉄のニッケルメッキ材は磁気を利用して分別し、金属屑として回収する。

【0011】工程不良廃材料の回収は、塗布前では、酸素を含むガス中で合剤を加熱・燃焼させて遷移金属酸化物あるいはリチウム含有遷移金属酸化物の正極活物質を回収し、活物質として再利用する。加熱・燃焼温度は活物質焼成温度~それより 200℃低く、カーボンの燃焼温度 600℃より高い焼成温度が好ましい。例えば、600~1000℃が好ましく、650~950℃が好ましい。塗布後の廃材料の回収では、アルミニウム集電体から合剤を分離し、上記と同じ方法で回収する。アルミニウム集電体からの分離は、掻き落とし、酸素を含むガス中で燃焼して結着剤を除去して後、活物質とアルミニウム箔とを水洗、分別する方法や上記アルミニウム溶解工程により実施することが好ましい。特に、酸素を含むガス中で燃焼して活物質とアルミニウム箔とを水洗、分別する方法が好ましい。負極合剤の場合、炭素質材料や有機高分子材料では、銅集電体から合剤を分離し、酸素を含むガス中で加熱・燃焼させる。酸素を含むガスは空気が好ましい。その他の場合も酸素を含むガス中で加熱・燃焼させ、銅シートと活物質を水洗にて分離する。還元剤を用いる場合は、炭酸ガス、窒素および/またはアルゴンガスと酸素を混合させて負極材料を酸化させないでカーボンのみ酸化させることができる。このような不活性ガスと酸素の比率は、負極材料とカーボンとの混合比率を考慮して決められる。例えば、不活性ガス/カーボン比率は 99/1~85/15 が好ましい。加熱温度はいずれの場合も、300~2000℃にすることが好

ましいが、特に、600～1200℃が好ましい。

【0012】本発明で用いられる非水二次電池の好ましい正極活物質としてはリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。特に好ましくは、 $Li_xM_yO_z$ （ここで $M=V, Mn, Fe, Co, Ni$ から選ばれる少なくとも1種を主体）、 $x=0.3\sim1.1$ 、 $y=1$ あるいは 2 、 $z=1.5\sim5$ ）があげられる。またこれらに、リチウム以外のアルカリ金属、アルカリ土類金属、上記M以外の遷移金属、あるいは、周期律表 IIIB～V族B（Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi）などを含んでもよい。また、P、Bなどを含んでもよい。添加量は、0～15モル%が好ましい。

【0013】本発明で用いられるさらに好ましいリチウム含有金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCo_yO_z$ 、 $Li_xNi_yO_z$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_z$ 、 $Li_xCo_yV_{1-y}O_z$ 、 $Li_xCo_yFe_{1-y}O_z$ 、 $Li_xMn_yO_z$ 、 $Li_xMn_yCo_{2-y}O_z$ 、 $Li_xMn_yNi_{2-y}O_z$ 、 $Li_xMn_yV_{2-y}O_z$ 、 $Li_xMn_yFe_{1-y}O_z$ （ここで $x=0.3\sim1.1$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $z=1.5\sim5$ ）があげられる。本発明で用いられる最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、 $Li_xCo_yO_z$ 、 $Li_xNi_yO_z$ 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_z$ 、 $Li_xMn_yO_z$ 、 $Li_xMn_yCo_{2-y}O_z$ 、 $Li_xCo_yV_{1-y}O_z$ （ここで $x=0.3\sim1.1$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.02\sim2.3$ ）があげられる。

【0014】本発明で用いられる好ましい負極材料としては、軽金属、軽金属合金、炭素質化合物、無機酸化物、無機カルコゲナイド、金属錯体、有機高分子化合物から選ばれる。特に好ましくは、炭素質化合物、無機酸化物、有機高分子化合物を含む材料である。これらは単独でも、組合せで用いても良い。例えば、軽金属と炭素質化合物、軽金属と無機酸化物、軽金属、炭素質化合物と無機酸化物などの組合せも好ましい。

【0015】該軽金属とはリチウム、該軽金属合金とは、リチウム合金（Al、Al-Mn、Al-Mg、Al-Sn、Al-In、Al-Cd）が好ましい。炭素質化合物とはリチウムイオンまたはリチウム金属を挿入・放出できる炭素質化合物が好ましい。炭素質化合物は、天然黒鉛、人工黒鉛、気相成長炭素、有機物の焼成された炭素などから選ばれる。また、炭素質化合物は、わずかも黒鉛構造を含んでいることが好ましい。例えば、天然黒鉛、石油コークス、ピッチコークス、石炭、クレゾール樹脂焼成炭素、フラン樹脂焼成炭素、ポリアクリロニトリル繊維焼成炭素、気相成長黒鉛、気相成長炭素、メソフェーズピッチ焼成炭素などが挙げられる。また、炭素質化合物には、炭素以外にも、異種化合物を含んでも良い。例えば、B、P、N、Sなどを0～10

重量%含んでもよい。また、SiC、BCを含んでもよい。

【0016】無機酸化物は、遷移金属酸化物、半金属酸化物から選ばれる。遷移金属として、V、Ti、Fe、Mn、Co、Ni、Znの単独、あるいは、それらの組合せから選ばれる。例えば、 Fe_2O_3 、 Co_2O_3 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_2 、 MoO_3 、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。それらの中でも、 $Li_xM_yO_z$ （ここで $M=V, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ から選ばれる少なくとも1種）、 $e=0.1\sim3$ 、 $f=1$ あるいは 2 、 $g=1\sim5.5$ ）が好ましい。それらの中でも、 $Li_pCo_qV_{1-p}O_r$ （ここで $p=0.1\sim2.5$ 、 $b=0\sim1$ 、 $z=1.3\sim4.5$ ）が特に好ましい。

【0017】また、周期律表 III～V族の元素からなる酸化物が選ばれる。例えば、Al、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、Biの単独、あるいは、それらの組合せからなる酸化物が選ばれる。例えば、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 $SnSiO_3$ 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_2O_4 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、 Li_2SiO_3 、 $Li_4Si_2O_7$ 、 $Li_2Si_3O_7$ 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_8Si_4O_{16}$ 、 $Li_6Si_3O_{12}$ 、 Li_2GeO_3 、 Li_4GeO_4 、 Li_8GeO_6 、 Li_2SnO_3 、 Li_8SnO_6 、 Li_2PbO_3 、 Li_4PbO_4 、 $LiBiO_2$ 、 Li_3BiO_4 、 Li_5BiO_5 、 $LiSbO_4$ 、 $Li_4MgSn_2O_7$ 、 $Li_2MgSn_2O_6$ などを含む酸化物などが好ましい。また無機カルコゲナイドとしては、上記、無機酸化物で示された金属、半金属を用いた硫化物から選ばれる。例えば、 TiS_2 、 GeS 、 GeS_2 、 SnS 、 SnS_2 、 PbS 、 PbS_2 、 Sb_2S_3 、 Sb_2S_5 、 $SnSiS_3$ などを含む硫化物が好ましい。それらのなかでも SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 $SnSiO_3$ 、 Li_2SnO_3 を含む化合物が好ましい。上記酸化物負極活物質は、高容量、高放電電位、高安全性、高サイクル性の効果を与えるので好ましい。

【0018】本発明で用いる正極活物質や負極活物質材料の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.03～75μmが好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉砕機や分級機を使用することができる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、遊星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げるができる。

【0019】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出した。また、X線回折法により測定された回折パターンと標準化合物回折パターン（JCPDSカード）か

ら決められた。

【0020】電極合剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀など）粉、金属繊維あるいは導電性高分子などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。

【0021】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。合剤中における結着剤の分布は、均一でも、不均一でも良い。結着剤を添加する時の状態は、粉末、顆粒、溶解液、分散液（水溶液、非水溶液）のいずれでも良い。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でもよい。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0022】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1, 3-ジオキサラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグ

ライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサソリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができる。これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のアニオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ 、

10 $(1, 2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ 、低級脂肪族カルボン酸イオン、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、クロロボラン化合物のアニオン、四フェニルホウ酸イオンを挙げることができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および/あるいは LiPF_6 を含む電解液が好ましい。

20 【0023】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1, 2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6～0.6/0.4（1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6～0.6/0.4）が好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

30 【0024】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 $\text{Li}_6\text{N}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、硫化リン化合物などが有効である。

40 【0025】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステルポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

50 【0026】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜が用

いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリブレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはそれらの組合せなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ が用いられる。また、ポリオレフィン系ポリマーの表面を放射線や電子線で照射してもよい。

【0027】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、 n -グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、 N -置換オキサゾリジノンと N, N' -置換イミダリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、 AlCl_3 、導電性ポリマー電極活物質のモノマー、トリエチレンホスホリアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリール化合物、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。

【0028】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン、電解液を含ませる方法が知られている。また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理したり、キレート化剤で処理、導電性高分子、ポリエチレンオキサライドなどにより処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設けることなどにより処理することが挙げられる。

【0029】ガasketは電解液に溶解しないポリマーからできており、特に、ポリオレフィン系ポリマーが好ましい。特に、ポリブレン、ポリエチレンの単独かあるいはそれらの組合せからできていることが好ましい。ガasketの形状は、特に限定がないが、封口体の挿入のしやすさ、シール性の確保などの観点で決められる。

【0030】シール剤は電池缶開口部付近の内側および／またはガasketの内側に設けることが好ましい。シール剤としては、ガスや水分の透過性が低く、金属とガasketと接着性を保つ材質のものでよいが、特に、ア

スファルト、コールタールなどのピッチまたはそれらの混合物が好ましい。さらに、鉱物油、シリコンゴム、熱可塑性または熱硬化性樹脂（酢酸ビニルなど）、ゴム（シリコンゴム、非シリコンゴム）などを混合してもよい。それらの中でも天然ゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴムなどの非シリコンゴムが好ましい。さらに、モンモリロン石群鉱物などの粘土鉱物を混合してもよい。シール剤は溶媒に溶解、混合し、塗布後、溶媒を除去して膜として形成することが好ましい。

【0031】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの）、 Al-Cd 合金などが用いられる。とくに、正極ではアルミニウム箔、負極では、銅箔が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、箔の他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。

【0032】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角、扁平などいずれにも適用できる。電池の内容積には特に限定がない。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、 $0.1 \sim 100 \text{m/分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0033】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電磁波及び

10

20

30

40

50

低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2～3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～50m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200℃が好ましい。

【0034】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法あるいはリード板との切断方法を利用することができる。過充電対策として、内圧上昇に感応して、電流が遮断される機構を持った安全ブレーカーを用いることができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金または表面をメッキしたものが用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。封口方法は、機械的に加しめてもよいし、レーザー溶接などの溶接でもよい。

【0035】本発明の非水二次電池の用途には、特に限定されないが、例えば、電子機器に搭載する場合、カラーノートパソコン、白黒ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケット（パームトップ）パソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、電子翻訳機、自動車電話、トランシーバー、電動工具、電子手帳、電卓、メモリーカード、テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、

ゲーム機器、ロードコンディショナー、アイロン、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

【0036】本発明で用いられる電池の好ましい組合せは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいものを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-x}$ 、 O_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}$ 、 O_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Co}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Ni}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{V}_{2-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ （ここで $x=0.3\sim 1.1$ 、 $a=0.1\sim 0.9$ 、 $b=0.8\sim 0.98$ 、 $z=1.5\sim 5$ ）などを含む少なくとも1種の化合物、負極活物質として、リチウム金属、リチウム合金（ $\text{Li}-\text{Al}$ ）、炭素質化合物、酸化物（ LiCoVO_4 、 SnO_2 、 SnO 、 GeO_2 、 GeO 、 SnSiO_3 、 Li_2SnO_3 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Mo_3 ）、硫化物（ TiS_2 、 SnS_2 、 SnS 、 GeS_2 、 GeS ）などを含む少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。電極活物質とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料単独あるいはニッケルなどの金属粉末を混合して用いても良い。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリフルオロエチレンなどの含フッ素熱可塑性化合物、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーやポリアクリル酸ナトリウムを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいは酢酸エチルなどのエステル化合物の組合せ、支持電解質として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩単独あるいはそれらを混合して用いることが好ましい。さらに、セパレーターとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組合せが好ましい。また、本発明は、上記二次電池の使用済み廃電池、製造工程の不良品である廃材料や電極シート廃材料の処理に関するものであり、少なくとも加熱による酸化工程を含み、さらに、アルミニウム溶解工程を含む方法である。また、この方法により回収した化合物から正極活物質や負極材料を再生させて再使用方法に関するものである。

【0037】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例1

正極活物質 LiCoO_2 、導電剤アセチレンブラック、結着剤ポリアクリル酸ナトリウム（水分散物）、分散剤

カルボキシメチルセルロースをそれぞれ93、3、3、1重量%をアルミニウム箔(20 μ m)に両面塗布し、乾燥した後、プレスする。スリットして、正極シートを作製する。負極材料人工黒鉛、導電剤アセチレンブラック、結着剤ポリ弗化ビニリデン、分散剤カルボキシメチルセルロースをそれぞれ91、2、6、1重量%を銅箔(20 μ m)に両面塗布し、乾燥した後、プレス、スリットして、負極シートを作製する。それぞれの未塗布部にアルミニウム、ニッケルをリード板として超音波溶接する。これらをセパレーターのポリエチレン膜(40 μ m)を介して巻回する。巻回後、ポリイミド製巻き止めテープで、巻回群を固定する。この群を負極缶(鉄のニッケルメッキ)に挿入する。リード板(ニッケル)を缶底に抵抗溶接し、正極リード(アルミニウム)を封口体に溶接する。電解液を真空法にて注入する。封口体には、異常内圧を解放するアルミニウム封口弁と過電流遮断機構、異常温度時に高抵抗にするPTC素子、絶縁板とキャップ(鉄のニッケルメッキ)を持つ。最後のプレスして封口部をかしめ、単3サイズの電池を製作する。得られた電池の外周にポリ塩化ビニルフィルムのチューブを装着する。プラスキャップや缶底に鉄のニッケルメッキからなるリードを抵抗溶接する。過充放電の保護回路を装着する。プラスチック製パックで覆う。

【0038】この電池を4.2~2.8Vにて充放電を300サイクル繰り返した後、図1で示す処理方法により、金属酸化物等を回収する。このとき得られた酸化コバルトと炭酸リチウムをCo/Li=1/1モル比になるよう混合して、空气中、900℃12時間焼成する。得られたLiCoO₂とそれ以外はすべて新しい化合物や部材を用いて、上記方法で電池を製作する。

【0039】実施例2

負極材料をSnSiO₃に変える以外は実施例1と同じ電池を製作し、図2で示す処理方法により、金属酸化物等を回収する。実施例1と同じ方法でLiCoO₂を調製し、実施例1と同じ電池を再び製作した。

【0040】実施例3

実施例1で示した未使用合剤を正極および負極廃材料として、図3で示す処理方法により、LiCoO₂を回収する。実施例1と同じ電池を再び製作した。

【0041】実施例4

実施例1で示した未使用合剤を正極および負極廃材料として、図4で示す処理方法により、LiCoO₂とSnSiO₃を回収する。実施例1と同じ電池を再び製作した。

【0042】実施例5

実施例1で示した未使用合剤を正極および負極廃材料として、図5で示す処理方法により、LiCoO₂を回収する。実施例1と同じ電池を再び製作した。

【0043】実施例6

実施例1で示した未使用合剤を正極および負極廃材料と

して、図6で示す処理方法により、LiCoO₂とSnSiO₃を回収する。実施例1と同じ電池を製作した。

【0044】実施例7

実施例5で回収されたLiCoO₂とフレッシュLiCoO₂を各50%混合して新しい電池を製作した。

【0045】実施例8

実施例6で回収されたLiCoO₂とフレッシュLiCoO₂を各50%混合して新しい電池を製作した。

【0046】それぞれ得られた電池を700mAの定電流密度にて、4.2~2.7Vの電圧範囲で充放電試験を行なった。試験はすべて充電からはじめた。そのときの放電容量を表1に示す。実施例1と2では、300サイクル後の放電容量を記載し、実施例3~6では、1サイクルの放電容量を記載した。

【0047】

【表1】

No	実施例	比較例
1	1420mWh	1530mWh
2	2050	2200
3	1620	1700
4	2380	2500
5	1650	1700
6	2440	2500
7	1670	1700
8	2450	2500

【0048】比較例1

正極活物質、負極材料のいずれもフレッシュ品を使用した。充放電試験は実施例と同じ方法で実施した。

【0049】比較例2

本発明以外の処理方法として、アルミニウム溶解工程を用いない、圧縮・破砕工程にてテストした。

【0050】いずれの実施例も爆発することなく安全に化学材料を回収できた。しかし、比較例2では、実施例1の電池で、破裂・発火する電池があった。また、いずれの実施例もフレッシュ品より若干劣るものの十分実用に耐える放電容量を示した。また、LiNiO₂、LiMn₂O₄も同様の実験をしたが、LiCoO₂と同様の関係の結果が得られた。なお、LiNiO₂の焼成条件は、酸素雰囲気下、900℃12時間、LiMn₂O₄は空気下、600℃12時間であった。

【0051】

【発明の効果】正極活物質、負極活物質、非水電解質か

らなる非水二次電池において、その廃材料を加熱による酸化工程で処理することにより、安全に、化学材料が回収でき、それをもとに正極活物質あるいは負極材料が再生でき、環境汚染を軽減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】廃電池からの回収フロー（負極材料：炭素質化合物）

【図2】廃電池からの回収フロー（負極材料：SnSiO₃）

【図3】廃材料からの回収フロー（負極材料：炭素質化合物）

【図4】廃材料からの回収フロー（負極材料：SnSiO₃）

【図5】シート廃材料からの回収フロー（負極材料：炭素質化合物）

【図6】シート廃材料からの回収フロー（負極材料：SnSiO₃）

【図7】実施例に使用したシリンダー型電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

* 20

* 1 絶縁ガasket

2 電池缶

3 負極シート

4 セパレーター

5 正極シート

6 電解液

7 安全弁の弁体

8 キャップ

9 安全弁の排気口

10 封口板

11 安全弁の弁孔

12 PTC素子

13 絶縁リング

14 絶縁リング

15 正極リード

16 正極リード（絶縁テープ貼り付け部）

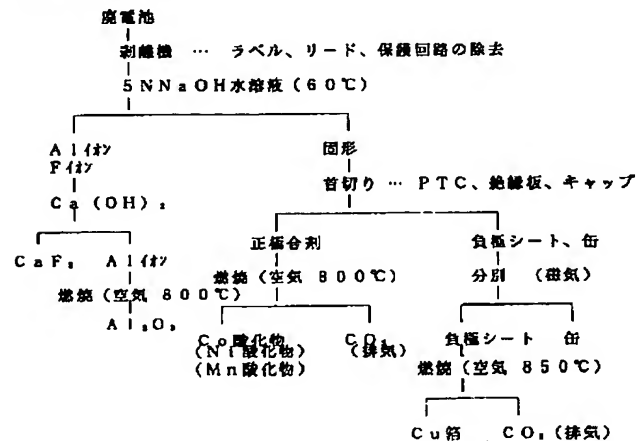
17 負極リード

18 群芯・絶縁板一体型絶縁部材

19 上部絶縁板

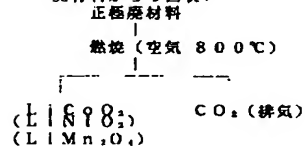
【図1】

<廃電池からの回収>



【図3】

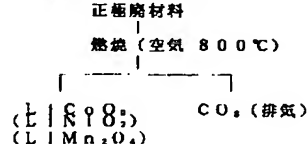
<廃材料からの回収>



負極廃材料

燃焼（空気 700℃）
CO₂（排気）

<廃材料からの回収>

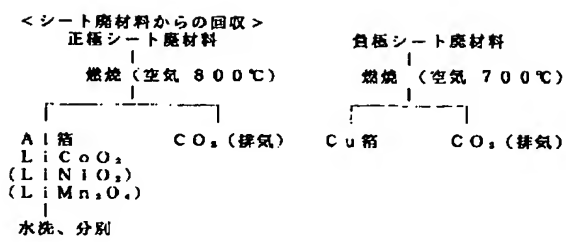


【図4】

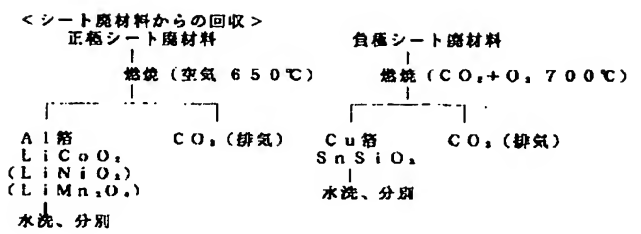
負極廃材料

燃焼（CO₂+O₂, 700℃）
Cu, Sn, SiO₂, CO₂（排気）
水洗、分別

【図5】



【図6】



【図7】

